

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-322136

(43)Date of publication of application : 22.11.1994

(51)Int.Cl.

C08G 85/00
C08G 73/00
C08G 77/18
C08G 77/455
C08G 79/00
C08G 83/00

(21)Application number : 05-133908

(71)Applicant : KANSAI SHIN GIJUTSU KENKYUSHO:KK

(22)Date of filing : 11.05.1993

(72)Inventor : NAKAJO YOSHIKI
MATSUKI HIDETAKE
SHIYUU TOKUGEN

(54) ORGANIC-INORGANIC POLYMERIC COMPOSITE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an organic-inorganic polymeric composite excellent in moldability such as film-forming properties or spinnability, transparency and homogeneity.

CONSTITUTION: The inorganic-organic polymeric composite is obtained by polymerizing a hydrolytic polymerizable organometallic compound having at least one hydrocarbon group in the presence of a polymer having amide bond such as polyoxazoline or polyvinylpyrrolidone according to the hydrolysis. The organometallic compound includes compounds having a tri- or a polyvalent metal, e.g. a metal belonging to group IIIb or IV (e.g. silicon), a hydrocarbon group such as an alkyl group or an aryl group and a hydrolyzable organic group such as an alkoxy group. The organic-inorganic polymeric composite contains an organometallic polymeric in an amount of 10-2000 pts.wt. expressed in terms of the organometallic compound based on 100 pts.wt. polymer having amide bond.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE LEFT BLANK

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-322136

(43) 公開日 平成6年(1994)11月22日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G	85/00	NUY		
	73/00	NTB		
	77/18	NUG		
	77/455	NUK		
	79/00	NUR		

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平5-133908	(71) 出願人	591112245 株式会社関西新技術研究所 大阪府大阪市中央区平野町4-1-2
(22) 出願日	平成5年(1993)5月11日	(72) 発明者	中條 善樹 京都市左京区北白川西蔭町2
		(72) 発明者	松木 秀武 京都市右京区太秦皆正寺町15-2
		(72) 発明者	周 徳元 京都市西京区桂上野西町14-23
		(74) 代理人	弁理士 鉄田 充生 (外1名)

(54) 【発明の名称】 有機・無機ポリマー複合体およびその製造方法

(57) 【要約】

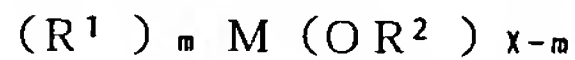
【目的】 成膜性、曳糸性などの成形性、透明性、均質性に優れた無機・有機ポリマー複合体を得る。

【構成】 ポリオキサゾリン、ポリビニルピロリドンなどのアミド結合を有するポリマーの存在下、少なくとも1つの炭化水素基を有する加水分解重合性有機金属化合物を加水分解により重合し、無機・有機ポリマー複合体を得る。有機金属化合物には、3価以上の金属、例えば、周期表ⅢⅢ族又はⅣ族に属する金属（例えばケイ素）と、アルキル基やアリアル基などの炭化水素基と、アルコキシ基などの加水分解性有機基とを有する化合物が含まれる。有機・無機ポリマー複合体は、アミド結合を有するポリマー100重量部に対して、有機金属化合物として有機金属ポリマー10～2000重量部を含む。

【特許請求の範囲】

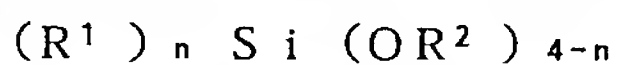
【請求項1】 置換基を有していてもよい炭化水素基と、少なくとも2つの加水分解性有機基とを有する有機金属化合物から誘導された有機金属ポリマーと、アミド結合を有するポリマーとを含む有機・無機ポリマー複合体。

【請求項2】 有機金属ポリマーが、下記式で表される化合物の加水分解重合によるポリマーである請求項1記載の有機・無機ポリマー複合体。



(式中、 R^1 は置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよいアラルキル基を示し、 R^2 は低級アルキル基を示し、 R^1 及び R^2 は m によって異なってもよい。 M は3価以上の金属を示す。 X は金属 M の価数を示し、 m は1又は2の整数を示し、 $X-m \geq 2$ である)

【請求項3】 有機金属ポリマーが、下記式で表される化合物の加水分解重合によるポリマーである請求項1記載の有機・無機ポリマー複合体。



(式中、 R^1 は置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を示し、 R^2 は低級アルキル基を示し、 R^1 及び R^2 は n によって異なってもよい。 n は1又は2の整数を示す)

【請求項4】 アミド結合を有するポリマーが、置換基を有していてもよいオキサゾリンのポリマー又はポリビニルピロリドンである請求項1記載の有機・無機ポリマー複合体。

【請求項5】 アミド結合を有するポリマー100重量部に対して、有機金属ポリマーを有機金属化合物として10～2000重量部含む請求項1記載の有機・無機ポリマー複合体。

【請求項6】 アミド結合を有するポリマーの存在下、置換基を有していてもよい炭化水素基と、少なくとも2つの加水分解性有機基とを有する有機金属化合物を加水分解重合する有機・無機ポリマー複合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、均質性、成膜性及び曳糸性に優れた有機・無機ポリマー複合体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】有機ポリマーに各種の無機物質を混合した複合体が知られている。しかし、有機成分と無機成分との相溶性が劣るため、これらの複合体は不均質であり、有機ポリマーと無機物質とが相分離する場合も多い。そのため、有機ポリマーおよび無機物質の特性が有効に発現しない場合が多い。

【0003】また、ミクロ的にも均質で透明な複合体も

提案されている。例えば、特開平3-212451号公報には、アミド結合を有する非反応性ポリマーの存在下、加水分解重合性有機化合物を加水分解重合してゲル化させ、生成した金属酸化物ゲルの三次元微細ネットワーク構造体中にアミド結合を有する非反応性ポリマーが均一に分散された有機・無機複合透明均質体を得ることが開示されている。

【0004】特開平3-56535号公報には、加水分解重合性シリル基を有するオキサゾリンポリマーと、加水分解重合性シランとを加水分解重合させてゲル化し、賦形するオキサゾリン/シリカ複合成形体の製造方法が開示されている。

【0005】さらに、特開平5-85860号公報には、ゾルーゲル法により加水分解性無機化合物を加水分解重合して得られた無機酸化物のマトリックス中に、ウレタン結合を有する非反応性ポリマーが均一に分散した有機・無機複合透明均質体が開示されている。

【0006】これらの先行文献には、加水分解性化合物として、テトラアルコキシシランなどが使用され、前記複合体を膜状などに成形できることも記載されている。しかし、これらの複合体は、いずれも成膜性および曳糸性が劣り、コーティングや紡糸などにより均一な膜や糸などを連続的に効率よく得ることが困難である。そのため、透明でミクロ的にも均質であるという優れた特性を有するにも拘らず、複合体の用途が制限される。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、成膜性、曳糸性などの成形性に優れた無機・有機ポリマー複合体およびその製造方法を提供することにある。

【0008】本発明の他の目的は、透明性、均質性に優れた無機・有機ポリマー複合体およびその製造方法を提供することにある。

【0009】

【発明の構成】本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討の結果、アミド結合を有するポリマーの存在下、炭化水素基を有する加水分解重合性有機金属化合物を重合すると、成膜性および曳糸性などが顕著に向上し、成形性に優れた無機・有機ポリマー複合体が得られることを見だし、本発明を完成した。

【0010】すなわち、本発明の有機・無機ポリマー複合体は、置換基を有していてもよい炭化水素基と、少なくとも2つの加水分解性有機基とを有する有機金属化合物から誘導された有機金属ポリマーと、アミド結合を有するポリマーとを含む。

【0011】また、本発明の方法では、アミド結合を有するポリマーの存在下、置換基を有していてもよい炭化水素基と、少なくとも2つの加水分解性有機基とを有する有機金属化合物を加水分解重合し、有機・無機ポリマー複合体を製造する。

3

【0012】なお、本明細書において、「アミド結合」とは、アミド結合-NHC(O)-に限らず、>NC(O)-結合単位を含む意味に用いる。「無機・有機ポリマー複合体」とは、ゾル状物質及びゲル状物質を含む意味に用いる。

【0013】前記有機金属化合物に含まれる金属は、炭化水素基と加水分解性有機基とを有する限り特に制限されず、3個以上の金属であればよい。このような金属には、例えば、例えば、遷移金属、希土類金属、周期表ⅠⅠ～Ⅴ族の金属などが挙げられる。これらの金属を含む有機金属化合物は、一種又は二種以上混合して使用できる。好ましい金属は、周期表ⅠⅠⅠb族又はⅠⅤ族に属する金属である場合が多い。周期表ⅠⅠⅠb族に属する金属には、例えば、Alなどが含まれ、周期表ⅠⅤ族に属する金属には、例えば、ⅠⅤa族に属するTi、Zrなど、ⅠⅤb族に属するSiなどが含まれる。これらの金属のうち、Al、Si、特にSiが好ましい。

【0014】有機金属化合物が有する炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチルなどのシクロアルキル基；フェニル、ナフチルなどのアリール基；ベンジル、2-フェニルエチルなどのアラルキル基などが挙げられる。これらの炭化水素基のうち、アルキル基（例えば、炭素数1～4の低級アルキル基、特にメチル基、エチル基やプロピル基など）、アリール基（例えば、フェニル基）が好ましい。これらの炭化水素基は、塩素、臭素などのハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、カボキシル基、アルコキシカルボニル基、アミノ基などの置換基を有していてもよい。

【0015】前記有機金属化合物は、少なくとも1つの炭化水素基を有していればよい。炭化水素基を有しない有機金属化合物を用いると、成膜性および曳糸性などが大きく低下する。

【0016】有機金属化合物が有する加水分解性有機基には、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシなどのアルコキシ基などが含まれる。これらの加水分解性有機基のうち、アルコキシ基（例えば、炭素数1～4の低級アルコキシ基、特にメトキシ基、エトキシ基やプロポキシ基など）が好ましい。前記有機金属化合物は、加水分解重合性を確保するため、少なくとも2つの加水分解性有機基を有する。

【0017】好ましい有機金属化合物には、下記式(I)で表される化合物が含まれる。

【0018】 $(R^1)_n M (OR^2)_{4-n}$ (I)

(式中、 R^1 は置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有して

4

もよいアラルキル基を示し、 R^2 は低級アルキル基を示し、 R^1 及び R^2 はnによって異なってもよい。Mは3個以上の金属を示す。Xは金属Mの価数を示し、mは1又は2の整数を示し、 $X-m \geq 2$ である)特に好ましい有機金属化合物には、下記式(I I)で表される有機ケイ素化合物が含まれる。

【0019】

$(R^1)_n Si (OR^2)_{4-n}$ (I I)

(式中、 R^1 は置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を示し、 R^2 は低級アルキル基を示し、 R^1 及び R^2 はnによって異なってもよい。nは1又は2の整数を示す)有機金属化合物のうち、Alを含む化合物としては、例えば、エチルジエトキシアルミネートなどが挙げられ、前記式(I I)で表される有機ケイ素化合物としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどが挙げられる。

【0020】好ましい有機ケイ素化合物には、炭素数1～4程度のアルキル基又はアリール基を1又は2個有すると共に、炭素数1～3程度のアルコキシ基を2又は3個有する化合物、例えば、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどが含まれる。

【0021】これらの有機金属化合物は加水分解などにより部分的に縮合していてもよい。有機金属化合物は、同種又は異種のものが一種又は二種以上使用できる。

【0022】なお、前記有機金属化合物には、組成物の硬さ、柔軟性などを調整するため、必要に応じて、n=3のモノアルコキシシランやn=0のテトラアルコキシシランを添加してもよい。また、前記有機金属化合物には、Ⅴb族の化合物は、例えば、メチルホスホナスジメチルエステル、エチルホスホナスジメチルエステル、ト

5

リクロロメチルホスホナスジエチルエステル、メチルホスホナスジエチルエステル、メチルホスホニックジメチルエステル、フェニルホスホニックジメチルエステルなどのリン系化合物を添加してもよい。さらに、前記有機金属化合物には、少なくとも1つの加水分解性有機基を有するアルカリ金属化合物やアルカリ土類金属化合物を必要に応じて添加してもよい。アルカリ土類金属化合物は、炭化水素基と加水分解性有機基との双方を有していてもよい。

【0023】アミド結合を有するポリマーにおいて、アミド結合はポリマーの主鎖及び／又は側鎖にいずれに存在していてもよい。アミド結合を有するポリマーとしては、通常、前記有機金属化合物との反応に不活性な非反応性ポリマーが使用される。

【0024】アミド結合を有するポリマーには、例えば、 $>N(COR)$ —結合（式中、Rは水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基を示す）を有するポリオキサゾリンやポリアルキレンイミンのN-アシル化物； $>NC(O)$ —結合を有するポリビニルピロリドンとその誘導体；ウレタン結合— $HNC(O)O$ —を有するポリウレタン；尿素結合— $HNC(O)NH$ —を有するポリマー；アミド結合— $C(O)NH$ —を有するポリマー；ビュレット結合を有するポリマー；アロハネート結合を有するポリマーなどが含まれる。アミド結合を有するこれらのポリマーは、一種又は二種以上使用できる。

【0025】ポリオキサゾリンにおいて、前記Rで示されるアルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、デシル基などが含まれる。好ましいアルキル基には、炭素数1～4の低級アルキル基、特にメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基などが含まれる。

【0026】アルキル基の置換基としては、例えば、フッ素、塩素、臭素などのハロゲン原子、ヒドロキシル基、炭素数1～4程度のアルコキシ基、カルボキシル基、アルキル部分の炭素数が1～4程度のアルコキシカルボニル基などが例示できる。

【0027】アリール基には、フェニル、ナフチル基などが含まれ、アリール基の置換基としては、例えば、前記ハロゲン原子、炭素数1～4程度のアルキル基、ヒドロキシル基、炭素数1～4程度のアルコキシ基、カルボキシル基、アルキル部分の炭素数が1～4程度のアルコキシカルボニル基などが例示できる。

【0028】オキサゾリンの具体例としては、例えば、2-オキサゾリン、2-メチル-2-オキサゾリン、2-エチル-2-オキサゾリン、2-プロピル-2-オキサゾリン、2-イソプロピル-2-オキサゾリン、2-ブチル-2-オキサゾリン、2-ジクロロメチル-2-オキサゾリン、2-トリクロロメチル-2-オキサゾリ

6

ン、2-ペンタフルオロエチル-2-オキサゾリン、2-フェニル-2-オキサゾリン、2-メトキシカルボニルエチル-2-オキサゾリン、2-(4-メチルフェニル)-2-オキサゾリン、2-(4-クロロフェニル)-2-オキサゾリンなどが挙げられる。好ましいオキサゾリンには、2-オキサゾリン、2-メチル-2-オキサゾリン、2-エチル-2-オキサゾリンなどが含まれる。このようなオキサゾリンのポリマーは一種又は二種以上使用できる。なお、ポリオキサゾリンは単独重合体であってもよく、共重合体であってもよい。また、ポリオキサゾリンは、ポリマーにポリオキサゾリンがグラフトした共重合体であってもよい。

【0029】なお、ポリオキサゾリンは、置換基を有していてもよいオキサゾリンを触媒の存在下で開環重合することにより得られる。触媒としては、例えば、硫酸ジメチル、p-トルエンスルホン酸アルキルエステルなどの硫酸エステルやスルホン酸エステル；ヨウ化アルキル（例えば、ヨウ化メチル）などのハロゲン化アルキル；フリーデルクラフツ触媒のうち金属フッ素化物；硫酸、ヨウ化水素、p-トルエンスルホン酸などの酸や、これらの酸とオキサゾリンとの塩であるオキサゾリニウム塩などが使用できる。

【0030】ポリアルキレンイミンのアシル化物としては、前記ポリオキサゾリンに対応するポリマー、例えば、N-アセチルアミノ、N-プロピオニルアミノなどのN-アシルアミノ基を有するポリマーが含まれる。

【0031】ポリビニルピロリドンとその誘導体には、例えば、置換基を有していてもよいビニルピロリドンのポリマー、例えば、ポリビニルピロリドンなどが含まれる。

【0032】ウレタン結合を有するポリウレタンには、例えば、ポリイソシアネート（例えば、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなど）と、ポリオール（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール；ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリエーテルポリオール；ポリエステルポリオールなど）との反応により生成するポリウレタンが含まれる。

【0033】尿素結合を有するポリマーには、例えば、ポリ尿素、ポリイソシアネートとポリアミン（例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミンなどのジアミンなど）との反応により生成するポリマーなどが含まれ、アミド結合を有するポリマーには、ポリアミド、ポリ（メタ）アクリルアミド、ポリアミノ酸などが含まれる。

【0034】ビュレット結合を有するポリマーには、前記ポリイソシアネートとウレタン結合を有する化合物との反応により生成するポリマー；アロハネート結合を有

するポリマーには、前記ポリイソシアネートと尿素結合を有する化合物との反応により生成するポリマーなどが含まれる。また、アミド結合を有するポリマーには、スタンバーストデンドリマー (D. A. Tomalia, et al., Polymer Journal, 17, 117 (1985)) も含まれる。

【0035】好ましいアミド結合を有するポリマーには、例えば、置換基を有していてもよいオキサゾリンのポリマー、ポリアルキレンイミンのN-アシル化物、ポリビニルピロリドン、ポリ(メタ)アクリルアミドなどが含まれる。アミド結合を有する好ましいポリマーは、

【0036】有機・無機ポリマー複合体において、有機金属ポリマーとアミド結合を有するポリマーの割合は広い範囲で選択でき、例えば、アミド結合を有するポリマー100重量部に対して、有機金属化合物として有機金属ポリマー10～2000重量部、好ましくは50～1500重量部、さらに好ましくは100～1000重量部程度である。アミド結合を有するポリマーの割合が前記範囲を外れると、複合化の意義が少なくなる。有機金属ポリマーの割合が2000重量部を越えると、有機金属化合物の種類によっては複合体の透明性が低下する場合がある。

【0037】アミド結合を有するポリマーの割合が大きくなるにつれて、通常、成膜性や曳糸性が高くなる傾向を示すと共に、有機溶媒に可溶となる場合がある。例えば、ポリオキサゾリンやポリビニルピロリドンなどのアミド結合を有するポリマー100重量部に対して、10～500重量部、好ましくは50～400重量部程度の有機ケイ素化合物を含む複合体は、成膜性に優れ、30cm以上の長さの曳糸性を示すと共に、クロロホルムなどの有機溶媒に可溶である。そのため、本発明の有機・無機ポリマー複合体は、有機溶媒との混合液として、コーティングや紡糸などの成形工程に供してもよい。なお、コーティング膜やフィラメントなどの成形物は、放置、又は例えば、50～120℃程度の温度で加熱することにより、有機溶媒に対して不溶化する。

【0038】有機・無機ポリマー複合体は、必要に応じて、可塑剤、酸化防止剤や紫外線吸収剤などの老化防止剤、難燃剤、帯電防止剤、界面活性剤、着色剤などの種々の添加剤を含んでいてもよい。

【0039】本発明の有機・無機ポリマー複合体は、前記有機金属化合物の加水分解重合により生成した有機金属ポリマーのヒドロキシル基と、ポリマーのアミド結合とが水素結合するためか、均一な有機・無機ハイブリッドを形成し、相分離することなくミクロ的に均質で透明である。しかも、有機金属ポリマーの炭化水素基に起因して、アミド基を有するポリマーとの親和性がさらに高くなるためか、有機・無機ポリマー複合体は成膜性および曳糸性に優れている。

【0040】このような有機・無機ポリマー複合体は、前記有機金属化合物を加水分解重合し、アミド基を有するポリマーと混合することにより製造してもよいが、好ましくは、アミド結合を有するポリマーの存在下、前記有機金属化合物を加水分解重合することにより製造される。すなわち、好ましい方法では、アミド結合を有するポリマーの存在下、前記有機金属化合物をゾル・ゲル法により加水分解重合することにより有機・無機ポリマー複合体を得ることができる。生成した有機・無機ポリマー複合体において、アミド結合を有するポリマーは、有機金属化合物の加水分解重合により生成したゲルのマトリックス(すなわち無機酸化物の三次元微細ネットワーク構造体)中に均一に分散している。

【0041】有機金属化合物は、そのまま重合反応に供してもよいが、有機溶媒との混合液として使用し重合させる場合が多い。有機溶媒としては、有機金属化合物の種類に応じて、重合反応に不活性な適当な良溶媒、例えば、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール類；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；ジエチルエーテル、ジオキサン、ジメトキシエタン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；含窒素化合物(例えば、N-メチルピロリドン、アセトニトリルなどのニトリル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類など)；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類；およびこれらの混合溶媒などが挙げられる。有機溶媒としては、例えば、アルコール類、エーテル類、アミド類などやこれらの混合溶媒が常用される。

【0042】なお、アミド結合を有するポリマーも有機溶媒溶液として使用する場合が多い。前記ポリマーの有機溶媒としては、前記アルコール類；エーテル類；含窒素化合物；スルホキシド類；ヘキサン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；前記芳香族炭化水素；塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、トリクロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素；酢酸エチルなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；およびこれらの混合溶媒が挙げられる。好ましい有機溶媒には、前記有機金属化合物の有機溶媒と混和性を有する溶媒、特にポリマーおよび有機金属化合物に対して共通する良溶媒が含まれる。また、有機溶媒は、沸点が150℃以下、好ましくは120℃以下であるのが好ましい。このような溶媒には、例えば、アルコール類、含窒素化合物(例えば、ジメチルホルムアミドなどのアミド類)、芳香族炭化水素(例えば、トルエンなど)やこれらの混合溶媒が含まれる。

【0043】有機金属化合物の加水分解重合は、酸触媒の存在下で行なってもよい。酸触媒としては、例えば、無機酸(例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸など)；有機酸(例えば、ギ酸、酢酸、トリクロロ酢酸、トリフル

オロ酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などのスルホン酸など)が例示される。前記触媒は、予め重合系に存在させていてもよく、滴下などの方法により重合系に添加してもよい。なお、触媒を用いない場合、例えば、50～150℃程度に加熱することにより、有機金属化合物は容易にゲル化する。

【0044】重合反応は、有機金属化合物の加水分解性に依じて、例えば、攪拌下、0～150℃、好ましくは室温～120℃程度で行なうことができる。重合反応においては、ゾルを熟成させることによりゲルを生成させてもよい。反応は、反応温度によって異なるが、例えば、1～240時間程度で終了する。なお、重合反応は、不活性ガスの存在下で行なってもよく、減圧下で行なってもよい。また、加水分解重合に伴って生成するアルコールを除去しながら、重合してもよい。重合反応の後、必要に応じて有機溶媒や生成するアルコールを除去することにより、本発明の無機・有機ポリマー複合体が得られる。

【0045】本発明の無機・有機ポリマー複合体は、透明性、均質性、成形性に優れている。特に成膜性および曳糸性を有し、成形体は均一性に優れている。そのため、例えば、被膜、フィルム状、シート状、繊維状、球状、管状、立体形状などの種々の形態に成形できる。成形法としては、成形体の形態に応じて、流延法やコーティング法、押出し成形法、プレス成形法、遠心注入法、注型成形法などから適当に選択できる。なお、成形に際しては、必要に応じて有機溶媒を含む無機・有機ポリマー複合体を用いてもよい。また、成形体は、必要に応じて加熱処理してもよい。

【0046】また、前記成形体は、種々の用途に利用できる。例えば、前記複合体中に含まれるポリマーを、有機溶媒により溶出したり、ポリマーの分解温度以上の温度で焼成することにより、成形体に対応した形状の無機多孔質体を得ることができる。この無機多孔質体の細孔径やその分布は、ポリマーの分散状態に対応するので、細孔径やその分布を、容易にコントロールできる。無機多孔質体は、例えば、フィルタ、触媒担体、酵素担体、吸着剤、クロマトグラフィー用担体や充填剤などとして利用できる。

【0047】

【発明の効果】本発明の無機・有機ポリマー複合体は、前記特定の有機金属化合物のポリマーとアミド結合を有するポリマーを含むので、成膜性、曳糸性などの成形性に優れている。また、前記複合体は、透明性、均質性に優れる。

【0048】本発明の方法では、加水分解重合という簡単な操作で、前記の如き優れた特性を有する無機・有機ポリマー複合体を製造できる。

【0049】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明する。

【0050】実施例1および2

2-メチル-2-オキサゾリン14.2ml、p-トルエンスルホン酸メチルエステル6.2mlおよびアセトニトリル40mlの混合液を還流温度で20時間反応させ、重合度20のポリオキサゾリンを得た。

【0051】得られたポリオキサゾリンをメタノールに溶解し、窒素ガス雰囲気下で蒸留により精製したメチルトリメトキシシランを添加し、均一な溶液とした。溶液を空气中、室温で1週間放置することによりメタノールを蒸発させたところ、均一で無色透明なガラス状ゲルが生成した。なお、ポリオキサゾリン100重量部に対するメチルトリメトキシシランの割合は、200重量部(実施例1)および1000重量部(実施例2)である。

【0052】生成したゲルを粉碎し、減圧下で加熱し、クロロホルムで洗浄した後、乾燥し、無機・有機ポリマー複合体を得た。実施例1で得られた無機・有機ポリマー複合体はクロロホルムに可溶であった。

【0053】実施例3および4

実施例1で得られたポリオキサゾリンをメタノールに溶解し、窒素ガス雰囲気下で蒸留により精製したフェニルトリメトキシシランを添加し、均一な溶液とした。溶液を空气中、室温で放置してゾル化させ、恒温槽内で100℃で144時間加熱し、ゲルを熟成させた。生成した均一で無色透明なゲルを粉碎し、減圧下で乾燥し、無機・有機ポリマー複合体を得た。

【0054】なお、ポリオキサゾリン100重量部に対するフェニルトリメトキシシランの割合は、200重量部(実施例3)および1000重量部(実施例4)である。実施例3で得られた無機・有機ポリマー複合体はクロロホルムに可溶であり、実施例4で得られた無機・有機ポリマー複合体はクロロホルムに略可溶であった。

【0055】実施例5および6

実施例1で得られたポリオキサゾリンをメタノールに溶解し、窒素ガス雰囲気下で蒸留により精製したフェニルトリエトキシシランを添加し、均一な溶液とした。溶液を空气中、室温で放置してゾル化させ、恒温槽内で100℃で144時間加熱し、ゲルを熟成させ、均一で無色透明なゲルを得た。生成したゲルを粉碎し、減圧下で乾燥し、無機・有機ポリマー複合体を得た。

【0056】なお、ポリオキサゾリン100重量部に対するフェニルトリエトキシシランの割合は、200重量部(実施例5)および1000重量部(実施例6)である。実施例5で得られた無機・有機ポリマー複合体はクロロホルムに可溶であり、実施例6で得られた無機・有機ポリマー複合体はクロロホルムに略可溶であった。

【0057】比較例1

実施例1のメチルトリメトキシシランに代えて、テトラエトキシシランを用いる以外、実施例1と同様にして、

11

均一で無色透明なゲル得た。生成したゲルを粉碎し、減圧下で乾燥し、無機・有機ポリマー複合体を得た。なお、ポリオキサゾリン100重量部に対するテトラエトキシシランの割合は200重量部である。

【0058】比較例2

ポリオキサゾリンを用いることなく、実施例1のメチルトリメトキシシランに代えて、フェニルトリメトキシシランを用いる以外、実施例1と同様にして、均一で無色透明なゲル得た。

【0059】そして、実施例1～6、比較例1及び2で得られた固体状ゲル体の外観を観察すると共に、下記のようにしてフィルム形成性および曳糸性を調べた。フィルム形成性は、ゾルをガラス板にキャストし、均一な薄膜が形成されるか否かを下記の基準で評価した。

【0060】

*
表 1

	有機金属化合物/ ポリマー比 (重量比)	複合体中の ポリマー含量 (重量%)	複合体の外観	フィルム形成性	曳糸性
実施例1	2/1	43.4	透明	+	+
実施例2	10/1	—	僅に白濁		
実施例3	2/1	40.0	透明	+	+
実施例4	10/1	10.5	透明	±	
実施例5	2/1	38.9	透明	+	+
実施例6	10/1	11.8	透明	±	
比較例1	2/1	38.9	透明	—	—
比較例2	1/0	—	透明	—	—

表1から明らかなように、実施例1～6で得られた無機・有機ポリマー複合体は、均一で透明であり、ゾルは、フィルム形成能および曳糸性が高い。特に、テトラエトキシシランを用いた比較例1に比べて、実施例1～6のゾルのフィルム形成能および曳糸性は高い。さらに、実施例1～6で得られた複合体中のポリマー含量が仕込み組成に対応していることから明らかなように、均一な有機・無機ハイブリッドが形成されている。

【0063】なお、クロロホルムに可溶であった実施例1、3及び5で得られた無機・有機ポリマー複合体をガラス板にキャストし、80℃の乾燥器内に1週間保存したところ、被膜はクロロホルムに対して不溶化した。

12

*+：均一で連続した薄膜を形成し、可撓性を有する

±：連続した薄膜を形成するが若干脆い

—：連続した薄膜を形成しない

また、曳糸性は、増粘したゾルの表面からガラス棒を急速に引取り、連続した糸の長さが形成されるか否かを下記の基準で評価した。

【0061】

+：30cm以上に亘り連続した糸を形成する

—：糸が直ちに切れる

結果を表1に示す。なお、表1には参考までには、元素分析による窒素含有量から算出した固体状ゲル中のポリマー含量などを示した。

【0062】

【表1】

【0064】実施例7～11

ポリオキサゾリンに代えて、ポリビニルピロリドン（重量平均分子量 16×10^4 ）を用いる以外、前記実施例1～5と同様にして、無機・有機ポリマー複合体を得た。

【0065】そして、前記と同様にして、無機・有機ポリマー複合体の外観、ゾルのフィルム形成性および曳糸性を調べた。結果を表2に示す。なお、表2において、参考までに、窒素ガス雰囲気中、900℃で加熱したときの減量を熱分析器（島津製作所製、TG-30、TCG-30）により測定した結果を示す。

【0066】

【表2】

表 2

	有機金属化合物/ ポリマー比 (重量比)	複合体中の ポリマー含量 (重量%)	複合体の外観	フィルム成形性	曳糸性	900℃での減量 (重量%)
実施例7	2/1	41.1	半透明	+	+	61.7
実施例8	10/1	—	僅に白濁			—
実施例9	2/1	40.1	透明	+	+	60.0
実施例10	10/1	10.1	透明	±		39.2
実施例11	2/1	37.1	透明	+	+	57.4

表2より、実施例7～11で得られた無機・有機ポリマー複合体は均一で透明であり、ゾルは高いフィルム形成能および曳糸性を示した。特に実施例9のゾルは、クロロホルムで膨潤し、1m以上の曳糸性を示した。また、

複合体中のポリマー含量が仕込み組成に対応していることから明らかなように、均一な有機・無機ハイブリッドが形成されている。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

C08G 83/00

識別記号

NUW

庁内整理番号

FI

技術表示箇所